

TANAMI 10/69,017

METHOD FOR ANALYSING MULTICOMPONENT AQUEOUS SOLUTION

Patent number: JP10030982
 Publication date: 1998-02-03
 Inventor: KOJIMA JUNJI
 Applicant: HORIBA LTD
 Classification:
 - international: G01N21/27; G01N21/35
 - european:
 Application number: JP19960203200 19960713
 Priority number(s):

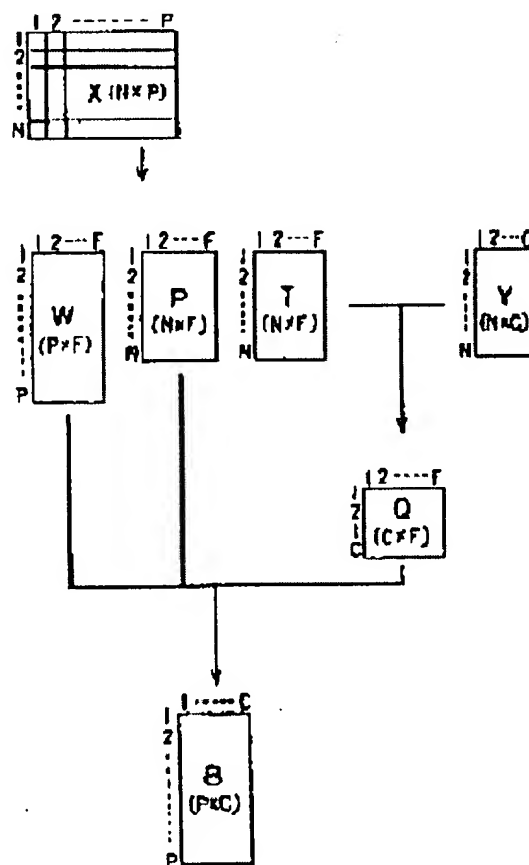
348 US + JV 1

Report a data error here

Abstract of JP10030982

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the concentration value of an object component highly accurately without performing complicated computation by measuring the near-infrared spectrum of the standard solution, wherein the temperature is different and the component ratio is changed, and obtaining the regression coefficient matrix by a partial least square regression method.

SOLUTION: A standard solution comprising C pieces of components having the different temperature and concentrations are introduced into a flow cell 10 by changing the component composition. N pieces of absorbances are measured. The absorbance- spectrum data matrix X ($N \times P$) of N rows and P columns is obtained from the P pieces of the absorbences of respective spectrum. Then, the intermediate matrix of a weight matrix W ($P \times F$), a loading matrix P ($N \times F$) and a latent variable matrix T ($N \times F$) is obtained from the data matrix X ($N \times P$) by a partial method for least square. Then, the regression computation of a concentration matrix Y of N rows and C columns and the matrix T ($N \times F$) is performed, and an intermediate regression- coefficient matrix Q of C rows and F columns is obtained. A regression-coefficient matrix B of P rows and C columns is obtained by using the partial method of least square for regression from the matrix Q, the matrix W ($P \times F$) and the matrix P ($N \times F$), and the C pieces of the component concentration value are obtained.



BEST AVAILABLE COPY

411-149399

388 US 4101

71391

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-30982

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月3日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

G01N 21/27

G01N 21/27

Z

21/35

21/35

Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-203200

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月13日

(71) 出願人 000155023

株式会社堀場製作所

京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地

(72) 発明者 小島 淳二

京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地

株式会社堀場製作所内

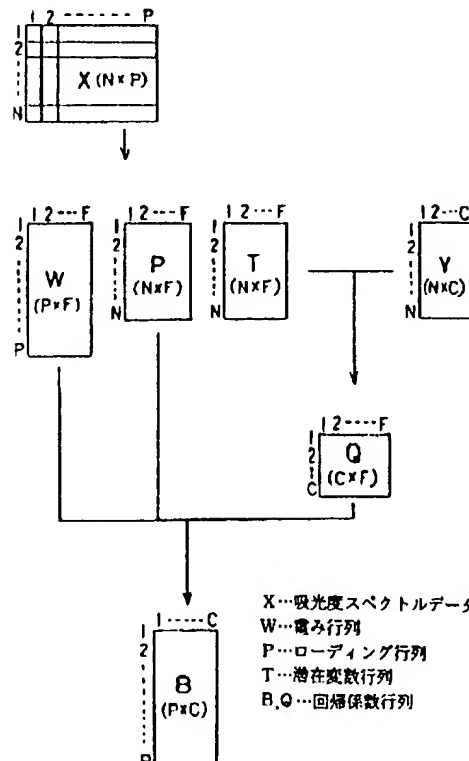
(74) 代理人 弁理士 藤本 英夫

(54) 【発明の名称】 多成分水溶液の分析方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 試料(多成分水溶液)の温度を調整することなく目的成分の濃度値を高精度に求めることのできる分析方法を提供する。

【解決手段】 校正段階にて、少なくとも温度が異なる既知濃度のC個の成分よりなる標準液の成分組成比を変えて所望波長間における近赤外スペクトルをN個測定し、各スペクトルのP個の吸光度値からなるN行P列の吸光度スペクトルデータ行列を得、偏最小自乗法により、P行F列の重み行列と、N行F列のローディング行列と、N行F列の潜在変数行列とを求める一方、前記N行P列の吸光度スペクトルデータ行列と対応するN行C列の濃度行列と前記潜在変数行列とを回帰計算することによりC列F行の中間的な回帰係数行列Qを求め、その回帰係数行列Qと前記重み行列及びローディング行列とを偏最小自乗回帰法により重回帰分析型に変換し、P行C列の回帰係数行列Bを得る。



X…吸光度スペクトルデータ行列
W…重み行列
P…ローディング行列
T…潜在変数行列
B, Q…回帰係数行列

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 所望の波長間を反復走査させた単色光を標準液及び被検液に透過させてその吸光値を検出し、その検出値に基づいて、多変量解析における偏最小自乗回帰法により、多成分水溶液中の各成分の濃度値を求める多成分水溶液の分析方法であって、校正段階にて、少なくとも温度が異なる既知濃度の C 個の成分よりなる標準液の成分組成比を変えて前記波長間における近赤外スペクトルを N 個測定し、各スペクトルの P 個の吸光度値からなる N 行 P 列の吸光度スペクトルデータ行列を得、偏最小自乗法により、P 行 F 列の重み行列と、N 行 F 列のローディング行列と、N 行 F 列の潜在変数行列とよりなる中間出力行列を求める一方、前記 N 行 P 列の吸光度スペクトルデータ行列と対応する N 行 C 列の濃度行列と前記潜在変数行列とを回帰計算することにより濃度行列と潜在変数行列との間の C 行 F 列の中間的な回帰係数行列 Q を求め、その回帰係数行列 Q と前記重み行列及びローディング行列とを偏最小自乗回帰法により重回帰分析型に変換し、P 行 C 列の回帰係数行列 B を得、推定段階にて、未知濃度の C 個の成分よりなる被検液の前記所望の波長間における近赤外スペクトルの P 個の吸光度値を求め、その未知濃度吸光度群と前記回帰係数行列 B とから、行列演算により、前記 C 個の成分の濃度値を求めることを特徴とする多成分水溶液の分析方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は多成分水溶液の分析方法に係り、詳しくは近赤外スペクトルから多成分の濃度値を求めるための分析方法の技術分野に属する。

【0002】

【従来の技術】分光光度計を用いて多成分水溶液の濃度を求める分析システムでは、各成分固有の吸光波長における吸光度を測定し、その値を、例えば図 5 (A)、

(B) に示すように、予め標準試料で得た既知の検量線と対応させて、その濃度を求めている。

【0003】このような分析システムでは、測定対象となる未知濃度の多成分水溶液を、標準試料の校正時の液温と一致させるために、例えば、図 6 に示すように、薬液槽 16 内の多成分水溶液 (x℃) を恒温バス (25℃) 13 を介してフローセル 10 中に導入するようにしていた。なお、図 13 中、符号 1 は光源、18 は分光器 (近赤外分光・検出手段) である。

【0004】しかし、上述のような従来の分析方法では、他成分の妨害要素が混在していると、その干渉影響により測定精度が著しく低下するという難点があった。とりわけ、近赤外域では水溶液の吸収帯が互いに重なる場合が多いため、他成分の妨害要素を取り除くことは難しく、また、検量線の作成作業もかなり煩瑣なものとなっていた。

【0005】さらに、高温の薬液を用いるプロセスで

は、恒温バス 13 によって冷却した薬液をそのまま薬液槽 16 に戻すとプロセス条件を逸脱してしまうことがあった。また、恒温バス 13 とその温調手段 17 が嵩高くて装置が大型化し、広い設置面積を必要とする上に、装置が複雑化してコスト高にもなっていた。

【0006】このような難点を解消するために、本出願人は特開平 8 - 29332 号にて、校正時のデータ分析方法として主成分分析法を採用した多成分水溶液の分析方法をすでに提案している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述した多成分水溶液の分析方法による場合、計算が複雑になるという難点があった。つまり、主成分分析法では、説明変数 (スペクトルデータ) 間の相関のみに注目して主成分を抽出し、目的成分 (濃度値) との相関は考慮していず、また、固有値の大きな主成分が目的特性と高い相関を持つとは限らないこと等から、回帰分析時に最適な回帰モデルを構成するためには、主成分の選択 (どの成分を優先させるかということ) 等のための複雑な計算が必要とされていた。つまり、どの主成分がノイズであるかを判断しにくいため、情報とノイズの分析等をおこなわなければならなかった。

【0008】本発明はこのような実情に鑑みてなされ、試料 (多成分水溶液) の温度を調整することなく、また、主成分の選択等のための複雑な計算なしで、目的成分の濃度値を高精度に求めることのできる分析方法を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は上述の課題を解決するための手段を以下のように構成している。すなわち、所望の波長間を反復走査させた単色光を標準液及び被検液に透過させてその吸光値を検出し、その検出値に基づいて、多変量解析における偏最小自乗回帰法により、多成分水溶液中の各成分の濃度値を求める多成分水溶液の分析方法であって、校正段階にて、少なくとも温度が異なる、既知濃度の C 個の成分よりなる標準液の成分組成比を変えて前記波長間における近赤外スペクトルを N 個測定し、各スペクトルの P 個の吸光度値からなる N 行 P 列の吸光度スペクトルデータ行列を得、偏最小自乗法により、P 行 F 列の重み行列と、N 行 F 列のローディング行列と、N 行 F 列の潜在変数行列とよりなる中間出力行列を求める一方、前記 N 行 P 列の吸光度スペクトルデータ行列と対応する N 行 C 列の濃度行列と前記潜在変数行列とを回帰計算することにより濃度行列と潜在変数行列との間の C 行 F 列の中間的な回帰係数行列 Q を求め、その回帰係数行列 Q と前記重み行列及びローディング行列とを偏最小自乗回帰法により重回帰分析型に変換し、P 行 C 列の回帰係数行列 B を得、推定段階にて、未知濃度の C 個の成分よりなる被検液の前記所望の波長間における近赤外スペクトルの P 個の吸光度値を求め、そ

の未知濃度吸光度群と前記回帰係数行列Bとから、行列演算により、前記C個の成分の濃度値を求めることを特徴としている。

【0010】

【作用】校正段階にて、少なくとも温度が異なり、かつ成分比を変えたC個の成分の標準液の近赤外スペクトルを測定し、偏最小自乗回帰法により、温度情報を伴った成分情報を含む回帰係数行列Bを求めているので、試料温度の調整は不要となり、かつ、目的成分（濃度値）との相関が考慮されていることから、校正段階での主成分抽出のための面倒な計算が不要となる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明の多成分水溶液の分析方法の好ましい実施形態につき詳細に説明する。図3は分析装置の構成図で、同図中、符号1は光源、2はレンズ、3は入射スリット、4は第1凹球面鏡、5は回動操作される回析格子、6は第2凹球面鏡、7は出射スリット、8は回動操作される平面鏡、9は固定平面鏡、10はフローセル、12は補償板、13は組み合わせレンズ、15は検出器で、これらで近赤外分光・検出手段100を構成し、フローセル10中に取り入れた標準液、被検液と補償板12とに、所望の波長間（900nm～1850nm）を反復走査させた単色光を選択的に透過させ、検出器15でその光強度を検出し、その検出信号が増幅器20、AD変換器25を介して演算手段（CPU）30に入力され、吸光度に変換され、多変量解析における偏最小自乗回帰法（PLSR）により、被検液の多成分の濃度値が求められ、DISP45に表示される。なお、回析格子5と平面鏡8はインターフェイス35を介して演算手段30からの指令によって回動操作される。また、フローセル10に導入される標準液は校正段階でのみ用いられ、被検液は推定段階で導入測定される。

【0012】分析方法について説明すると、偏最小自乗回帰法による多成分分析法とは、説明変数（スペクトルデータ）と目的変数（濃度値）との相関を考慮して総合特性値（主成分に相当）を抽出し、検量に利用できる情報量を多く得て主成分分析より高い相関係数を求め、主成分の選択等のための複雑な計算を不要として測定精度の向上を図ることができるものである。

【0013】図1は校正段階における温度補償型偏最小自乗回帰法についての説明図で、まず、それぞれ温度、濃度（いずれも既知）の異なるC個の成分よりなる標準液を成分組成比を変えてフローセル10中に順次導入しN個の吸光度を測定し、各スペクトルのP個の吸光度値からなるN行P列の吸光度スペクトルデータ行列X（N×P）を得る。

【0014】ところで、液温変化に対する水のスペクトル変化は図4に示され、同図から、特に高温域では、温度の違いが、吸光度値に大きく影響することが判る。従

って、上述の吸光度スペクトルデータ行列X（N×P）には、特に、温度を変えたスペクトルデータを含ませておくことが、精度向上のための重要な要件となる。

【0015】次いで、その吸光度スペクトルデータ行列X（N×P）から偏最小自乗法（PLS）により、重み行列W（P×F）、ローディング行列P（N×F）及び潜在変数行列T（N×F）の中間出力行列を求める。

【0016】一方、前記吸光度スペクトルデータ行列X（N×P）と対応するN行C列の濃度行列Yと前記潜在変数行列T（N×F）とを回帰計算することによりC行F列の中間的な回帰係数行列Qを求め、その回帰係数行列Qと前記重み行列W（P×F）及びローディング行列P（N×F）とを偏最小自乗回帰法により重回帰分析型に変換し、P行C列の回帰係数行列Bを得、これをCPU30のメモリ部32に記憶させておく。

【0017】以上で校正段階の作業は終了するが、上述の回帰係数行列B（P×C）を求めるための演算は別途用意した演算手段でおこない、分析装置のCPU30には、演算結果として得られた回帰係数行列B（P×C）を記憶させておくようにする。

【0018】推定段階では（図2参照）、未知濃度のC個の成分よりなる被検液の前記所望の波長間（900nm～1850nm）における近赤外スペクトルのP個の吸光度値を求め、その未知濃度吸光群と前記回帰係数行列B（P×C）とから、行列演算によって、前記C個の成分の濃度値（濃度群）を求めることができる。

【0019】この偏最小自乗回帰法による分析方法では、前述のように温度情報を伴った成分情報を回帰係数行列に含ませているので、試料温度の調整が不要となる。また、目的成分（濃度値）との相関を考慮して総合特性値（主成分に相当）が抽出されるため、検量に利用できる情報量が増え、主成分分析法よりも高い相関係数が得られる。そして、第1成分から順に濃度値との相関の高い成分が抽出されるので、回帰分析時（回帰係数を求める過程）に最適な回帰モデルを構成することができ、主成分分析法における主成分の選択等のための複雑な計算が不要となり、かつより信頼性の高い分析値を得ることができる。また、情報とノイズの分離が可能であることから、近赤外分光法への適用が非常に有効である。そして、適用波長範囲が900nm～1850nmに広がるので、主成分分析法よりも分析装置構成上の自由度が向上する。

【0020】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の多成分水溶液の分析方法によれば、偏最小自乗回帰法により、説明変数（スペクトルデータ）と目的変数（濃度値）との相関を考慮して総合特性値（主成分に相当）が抽出されるため、検量に利用できる情報量が増えるので、主成分分析法より高い相関係数が得られる。

【0021】第1成分から順に濃度値との相関の高い成

分が抽出されるので、回帰分析時に、最適な回帰モデルを構成するために、主成分分析法における場合のように成分の選択などの複雑な計算が不要となる。

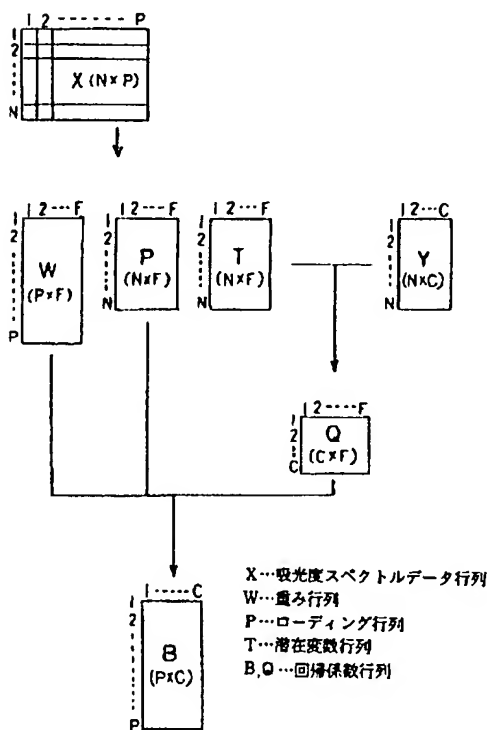
【0022】情報とノイズの分離が可能となるため、近赤外分光法への適用は非常に有効である。また、適用波長範囲が900nm～1850nmまで拡大されるため、装置構成上の自由度が向上する。

【図面の簡単な説明】

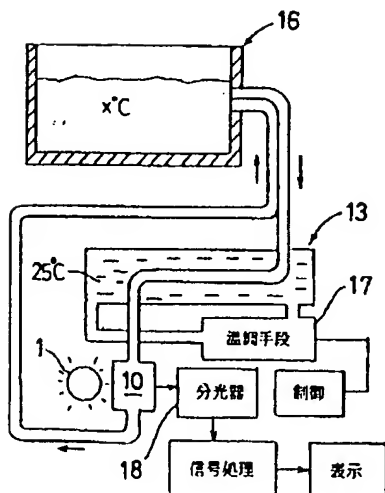
【図1】本発明の多成分水溶液の分析方法による校正段階での演算方法の説明図である。

【図2】同推定段階での演算方法の説明図である。

【図1】



【図6】



【図3】同分析装置の構成図である。

【図4】液温変化に対する水のスペクトル変化を示すグラフである。

【図5】(A)、(B)は従来の分析方法で使用される検量線のグラフである。

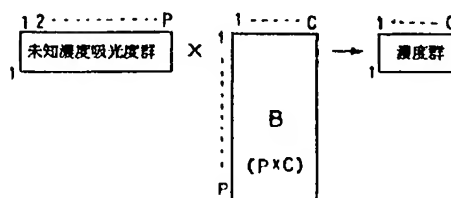
【図6】従来の多成分水溶液の分析装置の一例を示す構成図である。

【符号の説明】

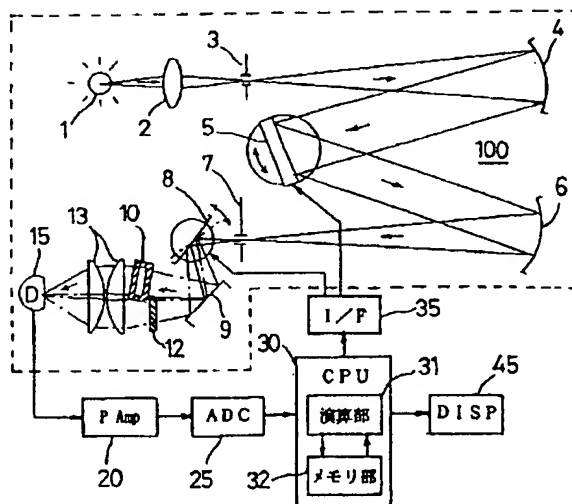
X…吸光度スペクトルデータ行列、W…重み行列、P…

ローディング行列、T…潜在変数行列、B、Q…回帰係数行列。

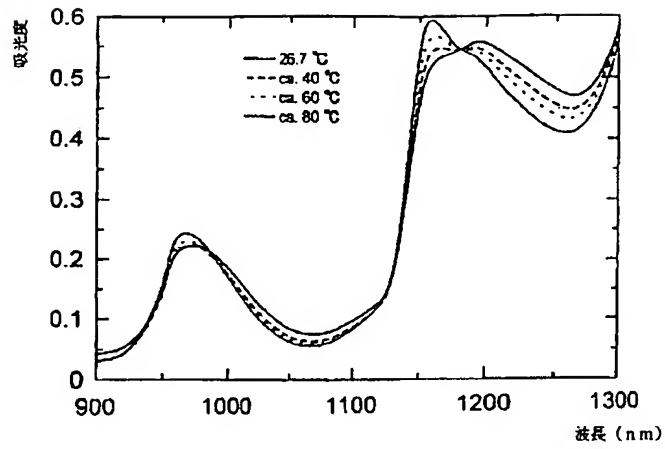
【図2】



【図3】

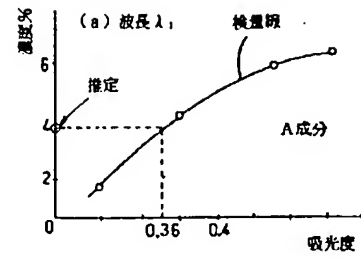


【図4】



【図5】

(A)



(B)

